

**BEST AVAILABLE COPY****COPY**

POWERED BY Dialog

**Composite material powder charge prodn. - by reaction in low temp. nitrogen plasma stream**  
**Patent Assignee:** AS LATV INORG CHEM; AS USSR NEW CHEM; BAIKOV METALLURGY INST; INORGANIC MAT DES & TECH  
**Inventors:** CHEIDEMANE G M; KOROLEVA E B; MICHALEV V I; MILLER T N; PETRUNICEV V A; TROICKIJ V N; ZALITE I V

**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 3339490	A	19850515	DE 3339490	A	19831031	198521	B
FR 2555082	A	19850524	FR 8318307	A	19831117	198526	
HU 35993	T	19850828				198540	
DE 3339490	C	19870122				198703	

**Priority Applications (Number Kind Date):** DE 3339490 A ( 19831031); FR 8318307 A ( 19831117)

**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 3339490	A		27		

**Abstract:**

DE 3339490 A

A finely dispersed charge material, for prodn. of composite materials or cermet contg. oxygen-free refractory metal cpds. and binder metals, is recovered by a plasma chemical process involving feeding the starting components into a low temp. nitrogen plasma stream and then condensing the reaction product.

The starting components (A), for recovery of oxygen-free refractory metal cpds., are materials which form Gp. IV and V transition metal (carbo-)nitrides in the plasma stream. The starting components (B) for recovery of binder metals, are metals or metal cpds. which do not form (carbo-) nitrides in the plasma stream and are fed into the plasma stream 10 power -7 - 0.1 sec. after the starting components (A).

**USE/ADVANTAGE** - Useful for the powder metallurgical prodn. of composite material or cermet articles and for the prodn. of heat resistant coatings. A homogeneous product is obtained by a simple and efficient process. The starting components require no additional preparation and can be used in the form of volatile metal cpds. The delay in feeding starting components (B) ensures that the binder metal condense onto already formed (carbo-)nitrides to obtain non-agglomerated binder metal-coated particles.

0/0

## • DE 3339490 C

A finely dispersed charge material, for prodn. of composite materials or cermet contg. oxygen-free refractory metal cpds. and binder metals, is recovered by a plasma chemical process involving feeding the starting components into a low temp. nitrogen plasma stream and then condensing the reaction product.

The starting components (A), for recovery of oxygen-free refractory metal cpds., are materials which form Gp. IV and V transition metal (carbo-)nitrides in the plasma stream. The starting components (B) for recovery of binder metals, are metals or metal cpds. which do not form (carbo-) nitrides in the plasma stream and are fed into the plasma stream 10 power -7 - 0.1 sec. after the starting components (A).

**USE/ADVANTAGE** - Useful for the powder metallurgical prodn. of composite material or cermet articles and for the prodn. of heat resistant coatings. A homogeneous product is obtained by a simple and efficient process. The starting components require no additional preparation and can be used in the form of volatile metal cpds. The delay in feeding starting components (B) ensures that the binder metal condense onto already formed (carbo-)nitrides to obtain non-agglomerated binder metal-coated particles. (27pp Dwg.No.0/0)

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 4296393

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 33 39 490 A 1

⑯ Int. Cl. 3:  
B22F 9/26

DE 33 39 490 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 33 39 490.3  
⑯ Anmeldetag: 31. 10. 83  
⑯ Offenlegungstag: 15. 5. 85

⑯ Anmelder:

Institut metallurgii imeni A.A. Bajkova Akademii Nauk SSSR, Moskau/Moskva, SU; Institut neorganicheskoy chimii Akademii Nauk Latvijskoj SSR, Salaspils, SU; Institut novych chimičeskikh problem Akademii Nauk SSSR, Černogolovka, Moskovskaja oblast', SU; Special'noe konstruktorsko-technologicheskoe bjuro neorganicheskikh materialov Instituta neorganicheskoy chimii Akademii Nauk Latvijskoj SSR, Riga, SU

⑯ Vertreter:

von Füner, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑯ Erfinder:

Petruničev, Vasilij Aleksandrovič; Michalev, Valentin Ivanovič; Koroleva, Elena Borisovna, Moskva, SU; Grabis, Janis Petrovič, poselok Salaspils, SU; Miller, Talis Niklasovič; Cheidemane, Gundega Martynovna; Zalite, Il'mar Viktorovič, Riga, SU; Troickij, Vladimir Nikolaevič, Černogolovka, SU; Panfilov, Sergej Alekseevič, Istra Moskovskoj oblasti, SU; Cvetkov, Jurij Vladimirovič, Moskva, SU; Grebcova, Ol'ga Michajlovna, Černogolovka, SU; Kijanskij, Ivan Alekseevič, Moskva, SU; Stafeckij, Leonid Petrovič, Ogre, SU; Uel'skij, Anatolij Adamovič, Moskva, SU

Autorenrechtserklärung

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur plasmachemischen Gewinnung eines feindispersen Beschickungsguts

Verfahren zur plasmachemischen Gewinnung eines feindispersen Beschickungsguts für Verbundwerkstoffe bzw. Hartmetalle, enthaltend sauerstofffreie schwertschmelzbare Metallverbindungen und Bindemetalle, schließt eine Einführung der Ausgangskomponenten in den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas unter einer gleichzeitigen Vermischung des Reaktionsgemisches und eine darauffolgende Kondensation der Reaktionsprodukte ein. Dabei verwendet man als Ausgangskomponenten zur Gewinnung von sauerstofffreien Metallverbindungen Stoffe, die im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas Karbonitride und/oder Nitride der Übergangsmetalle aus der IV. und der V. Gruppe des periodischen Systems bilden, als Ausgangskomponenten zur Gewinnung von Bindemetallen Metalle bzw. Metallverbindungen verwendet werden, die keine Nitride bzw. Karbonitride im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas bilden, wobei die Komponenten, die zur Gewinnung von Bindemetallen verwendet werden, in den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas mit einer Verzögerung von  $10^{-7}$  bis  $10^{-1}$  eingebracht werden.

DE 33 39 490 A 1

31.10.83  
V. FUNER EBBINGHAUS FINCK  
PATENTANWALTE EUROPEAN PATENT ATTORNEYS  
MARIAHILFPLATZ 2 & 3, MÜNCHEN 90  
POSTADRESSE: POSTFACH 950160, D-8000 MÜNCHEN 95

3339490

Institut metallurgii imeni A.A.Bajkova  
Akademii Nauk SSSR;

Institut neorganičeskoy chimii Akademii  
Nauk Latvijskoj SSR;

Institut novych chimičeskikh problem  
Akademii Nauk SSSR;

Special'noe konstruktorsko-technolo-  
gičeskoe bjuro neorganičeskikh materialov  
instituta neorganičeskoy chimii Akademii  
Nauk Latvijskoj SSR;

DEAA-31431.9

31. Oktober 1983

VERFAHREN ZUR PLASMACHEMISCHEN GEWINNUNG EINES  
FEINDISPERSEN BESCHICKUNGSGUTS

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur plasmachemischen Gewinnung eines feindispersen Beschickungsguts für Verbundwerkstoffe bzw. Hartmetalle, enthaltend sauerstofffreie schwer-schmelzbare Metallverbindungen und Bindemetalle, durch Einführung der Ausgangskomponenten in den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas unter einer gleichzeitigen Vermischung des Reaktionsgemisches und durch darauffolgende Kondensation der Reaktionsprodukte, dadurch gekennzeichnet, dass
  - als Ausgangskomponenten zur Gewinnung von sauerstofffreien schwerschmelzbaren Metallverbindungen Stoffe verwendet werden, die im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas Karbonitride und/oder Nitride der Übergangsmetalle aus der IV. und der V. Gruppe des periodischen Systems bilden;
  - als Ausgangskomponenten zur Gewinnung von Bindemetallen Metalle bzw. Metallverbindungen verwendet werden, die keine Nitride bzw. Karbonitride im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas bilden;

- die Ausgangskomponenten, die zur Gewinnung der Bindemetalle verwendet werden, in den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas mit einer Verzögerung von  $10^{-7}$  bis  $10^{-1}$  s eingeführt werden.

5        2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsstoffe, die im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas Karbonitride der Übergangsmetalle bilden, eine Kohlenwasserstoffverbindung sowie mindestens einer der Stoffe, 10 der aus einer Gruppe gewählt wird, bestehend aus Titan, Zirkon, Hafnium, Niob, Tantal, Vanadium, Chlorid bzw. Oxid der genannten Metalle verwendet werden.

15        3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenwasserstoffverbindung Methan, Butan, Propan bzw. Benzin verwendet wird.

20        4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangsstoffe, die in einem Niedertemperatur-Stickstoffplasma Nitride der Übergangsmetalle bilden, mindestens einer der Stoffe verwendet wird, der aus einer Gruppe gewählt wird, bestehend aus Titan, Zirkon, Hafnium, Niob, Tantal, Vanadium, Chlorid der genannten Metalle.

25        5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metalle bzw. deren Verbindungen, die keine Nitride bzw. Karbonitride im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas bilden, mindestens einer der Stoffe verwendet wird, der aus einer Gruppe gewählt wird, bestehend aus Wolfram, Molybdän, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Chlorid, Oxid bzw. Karbonyl der genannten Metalle.

30        6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2, 4, 5, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Anwendung als Ausgangskomponenten von Metallchloriden in den Strom des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas zusätzlich Wasserstoff eingeführt wird.

3

Verfahren zur plasmachemischen Gewinnung eines  
feindispersen Beschickungsguts

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Pulvermetallurgie und insbesondere Verfahren zur plasmachemischen Gewinnung eines feindispersen Beschickungsguts für Verbundwerkstoffe bzw. Hartmetalle, das sauerstofffreie schwerschmelzbare Metallverbindungen und Bindemetalle enthält.

Das feindisperse Beschickungsgut, enthaltend sauerstofffreie schwerschmelzbare Metallverbindungen und Bindemetalle, kann im Maschinenbau, in der chemischen, Uhren- und Schmuckwarenindustrie zur Herstellung von verschleissfesten Hochtemperaturerzeugnissen und dispersverfestigten Werkstoffen nach Verfahren der Pulvermetallurgie verwendet werden, die bei erhöhten Temperaturen in aggressiven Medien arbeiten.

Das feindisperse Beschickungsgut, enthaltend sauerstofffreie schwerschmelzbare Metallverbindungen und Bindemetalle, kann auch zur Herstellung von ein- bzw. mehrschichtigen hitzebeständigen Überzügen auf verschiedenen Erzeugnissen verwendet werden, die auf vielen Gebieten der Technik zum Einsatz kommen.

Das feindisperse Beschickungsgut, enthaltend sauerstofffreie Metallverbindungen und Bindemetalle, kann auch zur Erzeugung von wolframfreien Hartmetallen und Schneidwerkzeugen verwendet werden.

Die bekannten Verfahren zur Gewinnung eines feindispersen Beschickungsguts sind in der Regel die zweistufigen, wobei man in der ersten Stufe die Ausgangspulver herstellt und in der zweiten Stufe durch eine mechanische Bearbeitung eine Mischung erzeugt. Das auf diese Weise gewonnene Beschickungsgut weist eine inhomogene Zusammensetzung auf und ist durch Beimengungen verschmutzt, wodurch die Güte der aus diesem Beschickungsgut hergestellten Erzeugnisse wesentlich vermindert wird.

Es ist zum Beispiel ein Verfahren zur Gewinnung vom Beschickungsgut bekannt, enthaltend Metalloxide und -nitride sowie freie Metalle, bei dem Pulver von Metall-

- 4 -

oxyden und -nitriden und Pulver von freien Metallen zerkleinert und in einer Mühle in Stickstoff- bzw. Argonatmosphäre im Laufe von mehreren Tagen oder sogar Wochen vermischt werden (US-PS 3502447).

5       Der Zerkleinerungs- und Vermischungsvorgang in einer Mühle ist zeit- und arbeitsaufwendig und es ist nicht möglich, ein der Zusammensetzung nach homogenes Beschickungsgut mit Partikelgrössen unter einem Mikrometer zu erhalten. Eine Inhomogenität des Beschickungsgutes und ein unzureichender Zerkleinerungsgrad von Partikeln bewirken eine Herabsetzung der mechanischen Eigenschaften von Erzeugnissen, die aus diesem Beschickungsgut hergestellt werden.

15      Zur Zeit werden oft plasmachemische Verfahren zur Gewinnung von einzelnen Komponenten des Beschickungsguts für Verbundwerkstoffe bzw. Hartmetalle in Form von feindispersen Pulvern angewendet. Das Vorhandensein einzelner Komponenten in Form von feindispersen Pulvern in der Zusammensetzung des Beschickungsguts ermöglicht 20 eine Steigerung der physikalisch-mechanischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der daraus hergestellten Erzeugnisse.

25      Es ist unter anderen ein Verfahren zur Gewinnung eines feindispersen Beschickungsguts bekannt, enthaltend Übergangsmetallnitride, durch Bearbeitung von Metallhalogeniden im Strom eines Niedertemperatur-Wasserstoffplasmas im Gegenwart von Stickstoff bzw. Ammoniak (US-PS 3429661). Bei der Anwendung dieses Verfahrens erhitzt man einen Wasserstoffstrom bis auf eine Temperatur von 3500 K in einer Bogenentladung und führt danach in den Strom Stickstoff und Metallhalogenide mit Hilfe eines Transportgases und zwar Argons ein. Im Ergebnis einer Umsetzung zwischen Halogeniden und Wasserstoff bzw. Stickstoff bei hohen Temperaturen erhält man feindisperse Pulver der Übergangsmetallnitride 30 mit Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,07 µm. Die Ausbeute an feindispersen Pulvern beträgt 35 90 bis 93%.

- 5 -

Nach diesem Verfahren kann man Nitride von Übergangsmetallen der IV. und der V. Gruppe des periodischen Systems in Form eines feindispersen Pulvers mit Partikelgrössen von 0,01 bis 0,07  $\mu\text{m}$  gewinnen.

5 Das genannte Verfahren gibt jedoch keine Möglichkeit, bei einer einzigen Plasmatemperatur Nitride von Übergangsmetallen mit dem verschiedenen chemischen Aufbau zu gewinnen; bei der angegebenen Temperatur der Synthese entstehen nur Nitride von Typ  $\text{Ta}_2\text{N}$  und  $\text{Nb}_2\text{N}$ , während Nitride von Typ  $\text{TaN}$  und  $\text{NbN}$  nur im Ergebnis einer zusätzlichen Pulverbearbeitung im Stickstoffstrom bei einer Temperatur von 973 bis 1073 K zu gewinnen sind.

10 Es ist auch ein Verfahren zur Gewinnung von feindispersen Pulvern der Nitride und deren fester Lösungen durch Verdampfung der aus den entsprechenden Metallen hergestellten Elektroden in einem Lichtbogen in der Stickstoffatmosphäre, deren Druck 2 bis 7 atü beträgt, bekannt, (GB-PS 1 357 418). Dieses Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Ausbeute an Nitriden bzw. deren festen 15 Lösungen (97-98% vom theoretischen Wert) und kleine Partikelabmessungen (0,001-0,01  $\mu\text{m}$ ) aus. Doch dieses 20 Verfahren ermöglicht die Gewinnung von nur feindisperser Pulvern von Nitriden bzw. deren festen Lösungen; außerdem ist das Verfahren energieaufwendig und wenig 25 leistungsfähig.

Es ist ein Verfahren zur Gewinnung feindisperser Pulver von Titankarbonitrid durch Wasserstoffreduktion von Titan-tetrachlorid und thermische Kohlenwasserstoffzersetzung im Stickstoffplasma bekannt "Plasmachemische Reaktionen und Prozesse" ("Plazmotekhnicheskie reaktsii i protsessy") von Troitsky V.N., Grebtsov B.M., Domashnev I.A., Gurov S.V., Moskau, "Nauka", 1977, S. 26-49). Nach diesem Verfahren wird Stickstoff in einer UHF-Entladung bis auf eine mittlere Massentemperatur von 3000 bis 5000 K erhitzt. Titan-tetrachlorid wird mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff vermischt und in den Strom eines Stickstoffplasmas eingeführt, dabei entsteht Karbonitrid, das ein feindisperses

Pulver mit Partikelabmessungen von 0,03 bis 0,04  $\mu\text{m}$  darstellt. Die Reaktionsprodukte enthalten aber Beimengungen von freiem Kohlenstoff.

5 Samit existieren mehrere Verfahren zur Gewinnung feindisperser Pulver von schwerschmelzbaren Verbindungen für Verbundwerkstoffe und Hartmetalle.

Es ist ein Verfahren zur Gewinnung von feindispersen Metallpulvern bekannt, das eine Verdampfung von grob-dispersen Ausgangsmetallpulvern in einem Niedertemperaturplasma und eine darauffolgende Kondensation der 10 Metallpulver auf einer gekühlten Wand beinhaltet (FR-PS 2 154 949). Gemäss diesem Verfahren führt man die Ausgangspulver mit Hilfe einer gekühlten Düse in den zentralen Plasmabereich ein, wodurch eine schnelle 15 und vollkommene Verdampfung sichergestellt ist. Eine Pulverkondensation wird auf der Oberfläche einer gekühlten Wand erzielt, die parallel zum Plasmastrom angeordnet ist, wobei der Temperaturgradient in der Gasphase, der von der Oberfläche der gekühlten Wand weg 20 gemessen wird, mehr als  $10^3 \text{K/cm}$  beträgt. Dadurch werden feindisperse Metallpulver erzeugt.

Die bekannten Verfahren zur Gewinnung von feindispersen Pulvers in Strömen eines Niedertemperaturplasmas ermöglichen es somit, einzelne Komponenten des Beschickungsguts für Verbundwerkstoffe bzw. Hartmetalle, 25 d.h. entweder feindisperse Pulver von Metallnitriden bzw. -karbonitriden oder feindisperse Pulver von reinen Metallen zu erhalten.

Doch zur Gewinnung eines Beschickungsguts für Verbundwerkstoffe bzw. Hartmetalle, das feindisperse Pulver von schwerschmelzbaren Verbindungen und Bindemetallen enthält, ist deren lange Vermischung erforderlich. Dabei ist es infolge einer Neigung der feindisperser Pulver zur Aggregatbildung unmöglich, homogene 30 Mischungen durch Vermischung im Laufe sogar von Dutzenden und mehreren Dutzenden von Stunden zu erhalten.

Der genannte Nachteil ist in dem bekannten Verfahren zur Gewinnung von feindispersen Beschickungsgut-

- 7 -

pulvern auf der Grundlage von schwerschmelzbaren Verbindungen und Bindemetallen beseitigt, wonach durch Verdampfung in einem Lichtbogen mit einer hohen Intensität einer Anode- Elektrode, die aus den entsprechenden Ausgangsstoffen hergestellt worden ist, die Gewinnung feindisperser Pulver von schwerschmelzbaren Verbindungen und Bindemetallen mit deren Vermischung vereinigt ist (US-PS 3 892 644).

- Das bekannte Verfahren beinhaltet folgende Stufen:
- Vermischung der Ausgangspulvermaterialien mit Kohlenstoff;
  - Vermischung der erhaltenen Mischung mit einem flüssigen Bindemittel (Polymerharz);
  - Elektrodenerzeugung durch Extrusion;
  - Polymerisation des Bindemittels bei einer Temperatur von 523 K im Laufe von 2 Stunden bzw. im Gegenwart eines Katalysators bei einer Temperatur von 293-373 K;
  - Elektrodenröstung bei einer Temperatur von 1173 K;
  - Einführung der Ausgangsstoffe in Form einer Anodenelektrode in einen Lichtbogenreaktor;
  - Zündung eines Lichtbogens mit einer hohen Intensität zwischen der Anode und einer Wolfram- bzw. Kohlenstoffkatode in einer nicht oxydierenden Atmosphäre und Verdampfung des Anodenmaterials, in deren Ergebnis eine chemische Umsetzung zwischen den Metallverbindungen und dem Kohlenwasserstoff unter Bildung von Karbiden bzw. anderen schwerschmelzbaren Verbindungen und Bindemetallen zustande kommt;
  - Kondensation der schwerschmelzbaren Verbindungen und Bindemetalle in verschiedenen Bereichen des Plasmastrahls und Vermischung der Mischungskomponenten, d.h. der Partikeln von schwerschmelzbaren Verbindungen und Bindemetallen.

Das bekannte Verfahren ermöglicht es, homogene feindisperse Mischungen von Pulvern auf der Grundlage schwerschmelzbarer Verbindungen und Bindemetalle mit

Partikelabmessungen 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$  zu erhalten. Dabei kann man die Partikelabmessungen in einem bestimmten Bereich durch eine Änderung des Elektrodendurchmessers und der Kühlbedingungen ändern. Dadurch kann man aus den angegebenen Pulvermischungen nach Verfahren der Pulvermetallurgie Erzeugnisse mit hohen mechanischen Eigenschaften herstellen.

Dieses bekannte Verfahren beinhaltet jedoch einen komplizierten Prozess der Elektrodenherstellung aus pulverförmigen Ausgangsmaterialien, der in mehreren Stufen durchgeführt wird. Dies erschwert die Ausarbeitung einer kontinuierlichen Technologie zur Gewinnung von feindispersen Mischungen. Außerdem lässt die ausgearbeitete Technologie der Elektrodenherstellung als Ausgangsmaterialien keine hochflüchtige Verbindungen verwenden, zu denen zum Beispiel solche billige und zugängliche Verbindungen wie Chloride von Übergangsmetallen gehören.

Im bekannten Verfahren entstehen schwerschmelzbare Verbindungen und Metalle in verschiedenen Bereichen eines Plasmastrahls. Wenn man die Neigung feindisperser Pulver zur Agglomeratbildung berücksichtigt, soll dies eine Bildung einzelner Aggregate, die vorwiegend aus einer einzigen Komponente bestehen und folglich eine niedrigere Homogenität der Mischung bewirken. Das bekannte Verfahren weist auch gewisse Beschränkungen in bezug auf die Zusammensetzung der gewöhnlichen Mischungen auf. So können zum Beispiel nach dem bekannten Verfahren keine Pulver auf der Grundlage von Zirkoniumkarbid und Wolfram erhalten werden, weil infolge einer Umsetzung von Wolfram mit Kohlenstoff Wolframkarbid entsteht und dies bewirkt im Ergebnis, dass eine Mischung aus Zirkonium- und Wolframkarbid erhalten wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, im Verfahren zur plasmachemischen Gewinnung eines feindispersen Beschickungsguts für Verbundwerkstoffe bzw. Hartmetalle solche Ausgangskomponenten zu verwenden und

- 9 -

diese derart einzuführen, dass dadurch die Homogenität des gewonnenen Beschickungsguts bei einer gleichzeitigen Vereinfachung des technologischen Prozesses und einer Steigerung seiner Wirtschaftlichkeit gesteigert wird.

5 Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass im Verfahren zur plasmachemischen Gewinnung eines feindispersen Guts für Verbundwerkstoffe bzw. Hartmetalle, enthaltend sauerstofffreie schwerschmelzbare Metallverbindungen und Bindemetalle, durch Einführung der Ausgangskomponenten in einen Strom des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas unter gleichzeitigem Vermischung des Reaktionsgemisches und durch darauffolgende Kondensation der Reaktionsprodukte erfindungsgemäß als Ausgangskomponenten zur Gewinnung der sauerstofffreien schwerschmelzbaren Metallverbindungen Stoffe verwendet werden, die im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas Karbonitride und/oder Nitride der Übergangsmetalle aus der IV. bzw. der V. Gruppe des periodischen Systems bilden und als Ausgangskomponenten zur Gewinnung der Bindemetalle Metalle bzw. Metallverbindungen verwendet werden, die im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas keine Nitride bzw. Karbonitride bilden, dabei führt man die Ausgangskomponenten, die zur Gewinnung der Bindemetalle verwendet werden, in den Strom des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas mit einer Verzögerung von  $10^{-7}$  bis  $10^{-1}$  s ein.

Da als Ausgangskomponenten Stoffe, die im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas Karbonitride und/oder Nitride der Übergangsmetalle aus der IV. bzw. der V. Gruppe des periodischen Systems bilden und Metalle oder Metallverbindungen verwendet werden, die im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas keine Nitride bzw. Karbonitride bilden, ist Gewinnung eines gut vermischten feindispersen Mehrkomponentenbeschickungsguts möglich, das schwerschmelzbare Verbindungen und Bindemetalle enthält und ohne zusätzliche Arbeitsgänge zur

Herstellung von Verbundwerkstoffen oder Hartmetallen verwendet sein kann.

Eine direkte Einführung der Ausgangskomponenten in den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas  
5 bringt eine wesentliche Vereinfachung des technologischen Prozesses mit sich, weil dabei keine zusätzliche Arbeitsgänge zur Aufbereitung des Ausgangsrohstoffs erforderlich sind.

Die Möglichkeit einer direkten Einführung der Ausgangsstoffe in den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas ermöglicht es, die Wahl der Ausgangskomponenten zu erweitern, weil als Ausgangskomponenten auch hochflüchtige Metallverbindungen, zum Beispiel Chloride verwendet werden können.  
10

15 Die Einführung der Ausgangskomponenten, die zur Gewinnung von Bindemetallen verwendet werden, mit einer Verzögerung von  $10^{-7}$  bis  $10^{-1}$  s schafft günstige Bedingungen zur Kondensation der Bindemetalle auf der Partikeloberfläche der schwierschmelzbaren Verbindungen.  
20 Dies schliesst die Möglichkeit aus, dass Agglomerate einzelner Komponenten des Beschickungsguts entstehen und führt die Gewinnung eines homogeneren Pulvergemisches herbei.

Diese Verteilung der Beschickungsgutkomponenten gewährleisten die Gewinnung von Verbundwerkstoffen oder Hartmetallen, in denen die Karbonitrid- bzw. Nitridphasen im Volumen gleichmässig verteilt und voneinander durch eine Trennschicht aus Bindemetallen getrennt sind.  
25 Eine gleichmässige Phasenverteilung in Werkstoffen bewirkt eine Steigerung ihrer mechanischen Eigenschaften.  
30

Ausserdem gewährleistet die Einführung der Ausgangskomponenten, die zur Gewinnung von Bindemetallen verwendet werden, mit einer Verzögerung von  $10^{-7}$  bis  $10^{-1}$  s, dass sie in den Strombereich mit einer niedrigeren Temperatur gelangen, worin die chemischen Reaktionen, die eine Bildung von Karbonitriden bzw. Nitriden herbeiführen, schon teilweise beendet sind. Dadurch wird die  
35

Möglichkeit einer Verunreinigung der Bindemetalle durch Kohlenstoff und Stickstoff verkleinert.

- Die Einführung der Ausgangskomponenten, die zur Gewinnung der Bindemetalle verwendet werden, mit einer Verzögerung kleiner als  $10^{-7}$  s gewährleistet keine Auseinanderfallung der Bindemetalle auf die Partikelloberfläche der schwierschmelzbaren Verbindungen und kann eine Verunreinigung solcher Bindemetalle wie Wolfram, Molybdän durch Beimengungen ihrer Karbide und Nitride bewirken.
- 10 Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei den so kurzen Kontaktzeiten der Komponenten mit dem Strom eine Verdampfung und eine Zersetzung der Stoffe noch nicht beendet ist, die im Stickstoffplasma Karbonitride und Nitride bilden.
- 15 Die Einführung der Ausgangskomponenten, die zur Gewinnung der Bindemetalle verwendet werden, mit einer Verzögerung über  $10^{-1}$  s bewirkt, dass die Ausgangsstoffe in einen Strombereich gelangen, dessen Temperatur unter der Zersetzungsbereich bzw. Siedetemperatur der Ausgangskomponenten liegt. In Verbindung damit wird die Reinheit des Beschickungsguts herabgesetzt und die Partikelabmessungen der Bindemetalle nehmen zu.

- Bei der erfindungsgemässen Gewinnung eines feindispersen Beschickungsguts für Verbundwerkstoffe bzw. Hartmetalle ist es zweckmässig, als Ausgangsstoffe, die in einem Niedertemperatur-Stickstoffplasma Karbonitride der Übergangsmetalle bilden, Kohlenwasserstoff und wenigstens einen Stoff zu verwenden, der aus einer Gruppe zu wählen ist, bestehend aus Titan, Zirkon, Hafnium, Niob, Tantal, Vanadium, Chlorid bzw. Oxid der genannten Metalle, weil die genannten Metalle bzw. deren Verbindungen bei einer Umsetzung mit Kohlenwasserstoffverbindungen Karbonitride bilden, die in aggressiven Medien beständig sind und gleichzeitig eine grössere Plastizität im Vergleich zu den Karbiden derselben Metalle aufweisen.

Ausserdem ist es erfindungsgemäss zweckmässig, als Kohlenwasserstoffverbindung Methan, Butan, Propan bzw.

Benzin zu verwenden, die eine hohe Ausbeute an Karbonitriden erzielen lassen. Praktisch kann man als eine Kohlenwasserstoffverbindung beliebige flüssige und gasförmige gesättigte, ungesättigte und aromatische

5 Kohlenwasserstoffe verwenden.

Zur erfundungsgemässen Gewinnung eines feindispersen Beschickungsgut für Verbundwerkstoffe ist es zweckmässig, als Ausgangsstoffe, die in einem Nieder-temperatur-Stickstoffplasma Nitride von Übergangsmetallen bilden, wenigstens einen Stoff zu verwenden, der aus einer Gruppe zu wählen ist, bestehend aus Titan, Zirkon, Hafnium, Niob, Tantal, Vanadium bzw. Chlorid der genannten Metalle. Nitride der genannten Metalle bzw. deren feste Lösungen haben eine niedrigere Härte 10 als Karbide bzw. Karbonitride, doch sie übertreffen diese in bezug auf die Plastizität und weisen auch eine hohe Zersetzungstemperatur <sup>und</sup> eine Beständigkeit in aggressiven Medien auf, was ihre breite Anwendung in Verbundwerkstoffen sicherstellt.

20 Es ist zweckmässig, zur Durchführung der vorliegenden Erfindung als Metalle bzw. deren Verbindungen, die im Strom eines Nieder-temperatur-Stickstoffplasmas keine Nitride bzw. Karbonitride bilden, wenigstens einen Stoff zu verwenden, der aus einer Gruppe zu wählen ist, bestehend aus Wolfram, Molybdän, Eisen, Nickel, 25 Kobalt, Kupfer, Chlorid, Oxid bzw. Karbonyl der genannten Metalle.

Die Wahl der genannten Metalle bzw. deren Verbindungen ist dadurch zu erklären, dass sie im Strom eines Nieder-temperatur-Stickstoffplasmas feindisperse Metallpulver mit solchen physikalisch-chemischen Eigenschaften bilden, die eine zuverlässige Bindung an der Grenze von Phasen sicherstellen, die zum Bestand von Verbundstoffpulvern bzw. Hartmetallen gehören. Die genannten Metalle und deren Verbindungen können in verschiedenen Kombinationen verwendet werden.

Wenn als Ausgangskomponenten Metallchloride ver-

wendet werden, ist es zweckmässig, in den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas zusätzlich Wasserstoff einzuführen.

Die Anwendung von Wasserstoff ist zur vollkommenen Reduktion von Metallchloriden erforderlich. Nur bei einem bedeutenden Wasserstoffüberschuss findet eine vollkommene Reduktion der Metallchloride statt und folglich wird eine hohe Ausbeute an Karbonitriden, Nitriden und Bindemetallen erzielt.

Nach dem vorliegenden Verfahren gewinnt man unter anderem feindisperses Beschickungsgut, enthaltend drei Komponenten: Karbonitride und Nitride der Übergangsmetalle sowie Bindemetalle. Eine unbedingte Voraussetzung zur gemeinsamen Gewinnung von Karbonitriden und Nitriden der Übergangsmetalle besteht in der Einführung in den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas einer bestimmten Menge einer Kohlenwasserstoffverbindung, wobei in der Abhängigkeit von Einführungsbedingungen und von der Konzentration der Kohlenwasserstoffverbindung feindisperse Beschickungsgüter mit verschiedenen Verhältnissen von Karbonitriden und Nitriden der Übergangsmetalle gewonnen werden. Werkstoffe, die aus solchen komplizierten, aus drei Komponenten bestehenden Beschickungsgütern gewonnen werden, weisen gleichzeitig solche Eigenschaften von Karbonitriden und Nitriden, wie eine hohe Verschleissfestigkeit, Härte und Plastizität auf.

Die weiteren Ziele und Vorteile der Erfindung werden aus der nachstehenden ausführlichen Beschreibung des Verfahrens zur plasmachemischen Gewinnung eines feindispersen Beschickungsguts und seinen Ausführungsbeispielen ersichtlich.

Als Ausgangskomponenten zur Gewinnung eines feindispersen Beschickungsguts verwendet man zweckmässig Pulver der entsprechenden Reinmetalle mit Partikelabmessungen von 20 bis 50  $\mu\text{m}$  bzw. deren Oxide mit Partikelabmessungen von 10-40  $\mu\text{m}$ , weil diese Partikelabmessun-

gen der Ausgangspulver deren volle Verdampfung im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas sicherstellen. Dabei verwendet man zweckmässig solche Pulver, deren Partikelabmessungen sich voneinander nicht mehr, als um 5 10  $\mu\text{m}$  unterscheiden.

Wenn man als Ausgangskomponenten Metallchloride verwendet, ist es zweckmässig, diese vorher in den dampfförmigen Zustand zu bringen, was deren Dosierung erleichtert und eine gleichmässige Einführung in den 10 Plasmastrom sicherstellt.

Erfindungsgemäss wird das feindisperse Beschickungsgut für Verbundwerkstoffe bzw. Hartmetalle im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas gewonnen, das durch eine Stickstofferhitzung in Spezialeinrichtungen und zwar in Lichtbogen-, HF- bzw. UHF-Plasmatronen bis auf 15 eine mittlere Massentemperatur von 3000 bis 7000 K erzeugt wird. Die Wahl eines Verfahrens zur Gaserhitzung wird im wesentlichen durch die verwendeten Ausgangsstoffe und Anforderungen bestimmt, die an die Reinheit 20 des gewonnenen Beschickungsguts gestellt werden.

Die Lichtbogen-Plasmatronen weisen einen hohen Wirkungsgrad, eine hohe Stromgeschwindigkeit und folglich eine kurze Kontaktzeit der eingeführten Stoffe mit dem Strom auf.

Das Niedertemperaturplasma, das mit Hilfe von HF- bzw. UHF-Plasmatronen erzeugt wird, weist ein grosses Plasmavolumen, kleine Stromgeschwindigkeiten und folglich grosse Kontaktzeiten der eingeführten Stoffe mit dem Strom auf, wodurch die Bedingungen einer Zersetzung 25 bzw. einer Verdampfung dieser Stoffe verbessert werden. Außerdem sind in diesen Plasmatronen keine Elektroden vorhanden. Dies stellt eine grosse Stromreinheit des Niedertemperaturplasmas sicher, aber der Wirkungsgrad 30 dieser Plasmatronen ist niedriger, als jener der Lichtbogen-Plasmatronen.

Folglich sind die Lichtbogen-Plasmatronen für eine Stickstofferhitzung bei der Gewinnung feindisperser

Beschickungsgüter aus hochflüchtigen Verbindungen, die eine niedrige Siede- bzw. Zersetzungstemperatur aufweisen, sowie in jenen Fällen zweckmäßig einzusetzen, wenn keine hohe Anforderungen an die Reinheit des Beschickungsguts gestellt werden. Die HF- und die UHF-  
5 Plasmatronen sind zweckmäßig zur Stickstofferhitzung bei der Gewinnung feindisperser Beschickungsgüter mit einer hohen Reinheit sowie dann einzusetzen, wenn als Ausgangsstoffe schworschmelzbare Metalle und deren  
10 Oxide verwendet werden.

Erfundungsgemäß wird der erzeugte Strom des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas in einen zylindrischen Reaktor geleitet, in dessen Oberteil Kanäle zur Einführung mit Hilfe eines Transportgases von Stoffen vorgesehen sind, die im Stickstoffplasma Karbonitride und Nitride  
15 der Übergangsmetalle aus der IV. und der V. Gruppe des periodischen Systems bilden.

Zur Gewinnung feindisperser Beschickungsgüter, enthaltend Karbonitride, führt man über diese Kanäle in den Strom des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas Pulver der Übergangsmetalle aus der IV. und der V. Gruppe bzw.  
20 ihre Oxide zusammen mit Kohlenwasserstoffen oder vorher vermischt Dämpfe von Chloriden dieser Metalle mit Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen ein.

Zur Gewinnung feindisperser Beschickungsgüter, enthaltend Nitride, führt man über diese Kanäle in den Strom des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas Pulver der Übergangsmetalle aus der IV. und der V. Gruppe bzw.  
25 Dämpfe von Chloriden dieser Metalle zusammen mit Wasserstoff ein.

Dabei sind die Ausgangsstoffe mit einer Geschwindigkeit einzuführen, die ein Eindringen dieser Stoffe in den Zentralbereich des Niedertemperaturplasmas sicherstellt, worin die günstigsten Bedingungen zur schnellen Erhitzung, Zersetzung bzw. Verdampfung der Ausgangsstoffe existieren, was zur Bildung von Karbonitriden und Nitriden in Form eines feindispersen  
30

Pulvers erforderlich ist.

Des weiteren sind in der Stromrichtung des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas im Reaktor Kanäle zur Einführung von Stoffen mit Hilfe eines Transportgases vorgesehen, die im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas Bindemetalle bilden.

Der Abstand zwischen den Kanälen zur Einführung der Stoffe, die im Strom Karbonitride und Nitride bilden, und der Stoffe, die im Strom Bindemetalle bilden, ist durch die Geschwindigkeit des Plasmastroms und durch die Verzögerungszeit bestimmt.

Die erforderliche Verzögerung bei der Einführung der Stoffe, die im Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas Bindemetalle bilden, wird dadurch sichergestellt, dass der Abstand zwischen den Kanälen zur Stoffeinführung so bemessen wird, damit er vom Plasmastrom in der vorgegebenen Verzögerungszeit zurückgelegt wird. Für eine Änderung der Verzögerung ändert man den Abstand zwischen den Kanälen zur Einführung der Ausgangsstoffe und die Stromgeschwindigkeit des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas. Über die genannten Kanäle führt man mit Hilfe eines Transportgases (Stickstoff) in den Strom des Niedertemperaturplasmas Pulver von Wolfram, Molybdän, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, deren Karbonyle oder zusammen mit Wasserstoff deren Chloride bzw. Oxide. Im Strom des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas findet eine Erhitzung, Zersetzung bzw. Verdampfung dieser Stoffe unter darauffolgender Kondensation der Bindemetalle auf den Karbonitrid- und Nitridpartikeln statt.

Des weiteren werden Produkte der Umsetzung aus dem Reaktor zur Kühlung in Wärmetauscher eingeführt. Danach werden feste Produkte in Form eines feindispersen Beschickungsguts auf der Oberfläche von Schlauchfiltern aufgefangen.

Die chemische und die Phasenzusammensetzung des gewonnenen feindispersen Beschickungsguts ermittelt man nach den bekannten Verfahren der chemischen und der

- 17 -

Röntgenanalyse. Die Form, die Abmessungen und die Struktur der Partikeln ermittelt man nach dem Verfahren der Elektronenmikroskopie.

Die nach dem vorstehend dargelegten Verfahren gewonnenen feindispersen Beschickungsgüter, bestehend aus Karbonitriden und/oder Nitriden der Übergangsmetalle aus der IV. und der V. Gruppe des periodischen Systems und den Bindemetallen haben im wesentlichen Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$ . Die Karbonitrid- und Nitridpartikeln der Übergangsmetalle weisen eine regelmäßige Würfelform auf. Dabei befinden sich Bindemetalle auf der Oberfläche der Karbonitrid- und Nitridpartikeln, wodurch eine hohe Homogenität des feindispersen Beschickungsguts sichergestellt ist. Eine hohe Dispersität und eine Homogenität des Beschickungsguts ermöglicht es, die Temperatur seines Sinterns bei der Herstellung von Erzeugnissen nach den Verfahren der Pulvermetallurgie auf 470 bis 570 K sinken zu lassen. Dabei haben die erzeugten Stoffe eine feinkörnige Struktur, was ihre physikalisch-mechanische und physikalisch-chemische Eigenschaften verbessert.

Beispiel 1

Titanpulver mit Partikelabmessungen von 40 bis 50  $\mu\text{m}$  führt man aus Dosiervorrichtungen zusammen mit dem gasförmigen Methan mit Hilfe eines Transportgases (Stickstoff) in einen Bereich des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas einer Hochfrequenzentladung ein, der eine mittlere Massentemperatur von 6000 K aufweist. Die Leistung des HF-Generators beträgt 60 kW. Der Verbrauch am plasmabildenden Gas-Stickstoff beträgt 11 kg/h, an Titanpulver 1,5 kg/h, an Methan 0,071 kg/h.

Mit einer Verzögerung von  $10^{-7}$  s führt man in den Strom mit Hilfe eines Transportgases Nickelpulver mit Partikelabmessungen von 40 bis 50  $\mu\text{m}$  ein. Der Verbrauch an Nickelpulver beträgt 0,47 kg/h.

Das Reaktionsgemisch wird aus dem Reaktor in einen Wärmetauscher geleitet, worin Reaktionsprodukte bis auf

- 18 -

eine Temperatur von 300 K abgekühlt werden. Feste Produkte werden auf der Oberfläche eines Schlauchfilters aufgefangen.

Das Produkt des Prozesses ist nach Daten einer Röntgenanalyse ein Titankarbonitrid- und Nickelpulver mit folgender chemischen Zusammensetzung (in Massen-%):

	Titan	- 61,6
	Nickel	- 20,0
10	Stickstoff	- 14,4
	Kohlenstoff allgemein	- 3,4
	Kohlenstoff ungebunden	- 0,1.

Das gewonnene Produkt stellt ein feindisperses homogenes Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,02 bis 0,1  $\mu\text{m}$  dar.

#### Beispiel 2

Titanpulver mit Partikelabmessungen von 40 bis 50  $\mu\text{m}$  und gasförmiges Propan führt man zusammen in einen Bereich des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas einer Hochfrequenzentladung ein, der eine mittlere Massentemperatur von 5600 K hat. Die Leistung des Generators beträgt 55 kW, der Verbrauch an plasmabildendem Gas-Stickstoff 10,0 kg/h, Propan 0,178 kg/h, Titan 1,2 kg/h.

Mit einer Verzögerung von  $10^{-1}$  s führt man in den Strom Nickelkarbonyl ein. Die Reaktionsprodukte werden abgekühlt und auf der Oberfläche eines Schlauchfilters aufgefangen.

Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$  besteht nach Daten einer Röntgenanalyse aus Titankarbonitrid und Nickel. Nach Daten einer chemischen Analyse enthält das Beschickungsgut (in Massen-%): Titan - 70,2; Nickel - 10,4; Stickstoff - 10,1, Kohlenstoff allgemein - 9,4; Kohlenstoff ungebunden - 0,5.

#### Beispiel 3

Titanpulver und gasförmiges Butan führt man zusammen in einen Bereich des Niedertemperatur-Stickstoff-

- 19 -

plasmas ein, der eine mittlere Massentemperatur von 6300 K hat. Die Generatorleistung beträgt 65 kW, der Verbrauch am plasmabildenden Gas-Stickstoff 9,5 kg/h, Butan 0,14 kg/h, Titan 1,8 kg/h.

5 Mit einer Verzögerung von  $10^{-3}$  s führt man in den Strom eine Mischung von Nickel- und Molybdänkarbonylen, deren Verbrauch 1,2 bzw. 0,39 kg/h beträgt.

10 Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$  besteht aus Titankarbonitrid, Nickel und Molybdän und enthält (in Massen-%): Titan - 62,4; Nickel - 14,9; Molybdän - 4,7; Stickstoff - 10,8; Kohlenstoff allgemein - 6,6; Kohlenstoff ungebunden - 0,3.

#### Beispiel 4

15 Titanpulver und Methan führt man zusammen in den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas mit einer mittleren Massentemperatur von 5600 K ein. Der Verbrauch an Titan beträgt 1,4 kg/h, Methan 0,22 kg/h.

20 In den Strom wird mit einer Verzögerung von  $10^{-4}$  s Wolframkarbonyl bei einem Verbrauch von 0,60 kg/h eingeführt.

25 Das gewonnene feindisperse homogene Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$  besteht aus Titankarbonitrid und Wolfram und enthält chemische Elemente in den folgenden Mengen (in Massen-%): Titan - 66,7; Wolfram - 14,4; Stickstoff - 9,5; Kohlenstoff allgemein - 8,9; Kohlenstoff ungebunden - 0,5.

#### Beispiel 5

30 Zirkonpulver mit Partikelabmessungen von 30 bis 40  $\mu\text{m}$  und Propan führt man in einen Bereich des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas ein, der eine mittlere Massentemperatur von 6200 K hat. Der Verbrauch an Zirkon beträgt 1,3 kg/h, Propan 0,08 kg/h, Stickstoff 9,5 kg/h.

35 Mit einer Verzögerung von  $10^{-4}$  s führt man in den Strom Eisenpulver mit Partikelabmessungen von 40 bis 50  $\mu\text{m}$  ein.

Das gewonnene feindisperse homogene Beschickungsgut

- 20 -

mit Partikelabmessungen von 0,04 bis 0,1  $\mu\text{m}$  besteht aus Zirkonkarbonitrid und Eisen und weist die folgende chemische Zusammensetzung (in Massen-%) auf: Zirkon - 52,2; Eisen - 39,6; Stickstoff - 4,8; Kohlenstoff allgemein - 3,0; Kohlenstoff ungebunden - 0,2.

Beispiel 6

In den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas, der eine mittlere Massentemperatur von 6500 K hat, führt man Hafniumpulver und Methan ein, deren Verbrauch 1,0 bzw. 0,03 kg/h beträgt.

Mit einer Verzögerung von  $10^{-1}$  s führt man in den Strom Kobaltskaryonyl (Verbrauch - 0,34 kg/h) ein.

Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,05 bis 0,1  $\mu\text{m}$  besteht aus Hafniumkarbonitrid und Kobalt. Das Beschickungsgut hat die folgende chemische Zusammensetzung (in Massen-%): Hafnium - 83,7; Kobalt - 9,5; Stickstoff - 4,6; Kohlenstoff allgemein - 1,8; Kohlenstoff ungebunden - 0,1.

Beispiel 7

In den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas mit einer mittleren Massentemperatur von 5800 K führt man Vanadiumpulver und Propan an (Verbrauch 1,6 bzw. 0,24 kg/h).

Mit einer Verzögerung von  $10^{-7}$  s führt man in den Strom Molybdänpulver ein (Verbrauch - 0,22 kg/h).

Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,05 bis 0,1  $\mu\text{m}$  besteht aus dem kubischen Vanadiumkarbonitrid und Molybdän. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Vanadium - 71,4; Molybdän - 9,6; Stickstoff - 9,8; Kohlenstoff allgemein - 8,7; Kohlenstoff ungebunden - 0,3.

Beispiel 8

In den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas, der eine mittlere Massentemperatur von 6300 K hat, führt man Niobpulver (Partikelabmessungen von 40 bis 50  $\mu\text{m}$ ) und Methan ein, deren Verbrauch 1,2 bzw. 0,02 kg/h beträgt.

21.10.68

3339490

- 21 -

Mit einer Verzögerung von  $10^{-2}$  s in bezug auf die Niobeinführung führt man in den Strom Wolframkarbonyl in einer Menge von 0,46 kg/h ein.

5 Im Prozeß wird ein feindisperses Beschickungsgut gewonnen, enthaltend kubisches Niobkarbonitrid und Wolfram. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Niob - 73,8; Wolfram - 14,8; Stickstoff - 10,0; Kohlenstoff allgemein - 1,0; Kohlenstoff ungebunden - 0,1.

10 Beispiel 9

In den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas, der eine mittlere Massentemperatur von 6400 K aufweist, führt man Tantalpulver (Verbrauch 1,0 kg/h) und Propan (Verbrauch 0,08 kg/h) ein.

15 Mit einer Verzögerung von  $10^{-6}$  s führt man in den Strom Kobaltpulver in einer Menge von 0,20 kg/h ein.

20 Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,04 bis 0,1  $\mu$ m besteht aus kubischem Tantalkarbonitrid und Kobalt. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Tantal - 79,7; Kobalt - 14,4; Stickstoff - 0,6; Kohlenstoff allgemein - 5,0; Kohlenstoff ungebunden - 0,3.

25 Beispiel 10

In den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas, der eine mittlere Massentemperatur von 6200 K hat, führt man Titandioxidpulver (Verbrauch 1,6 kg/h) und Propan (Verbrauch 0,73 kg/h) ein.

30 Mit einer Verzögerung von  $10^{-6}$  s führt man in den Strom Nickeloxid in einer Menge von 0,17 kg/h ein.

35 Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,02 bis 0,1  $\mu$ m besteht aus Titankarbonitrid und Nickel. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Titan - 70,6; Nickel - 9,4; Stickstoff - 7,2; Kohlenstoff allgemein - 9,2; Kohlenstoff ungebunden - 0,4; Sauerstoff - 3,6.

Beispiel 11

In den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoff-

plasmas, der eine mittlere Massentemperatur von 6000 K hat, führt man Titanpulver ein.

Mit einer Verzögerung von  $10^{-2}$  s führt man in den Strom Kobaltkarbonyl ein. Der Verbrauch an Titan 5 beträgt 1,2 kg/h, an Kobaltkarbonyl 0,8 kg/h.

Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$  besteht aus Titannitrid und Kobalt. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Titan - 52,9; Kobalt - 10 30,3; Stickstoff - 16,7.

#### Beispiel 12

In den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas, der eine mittlere Massentemperatur von 6200 K hat, führt man Zirkonpulver ein.

Mit einer Verzögerung von  $10^{-7}$  s führt man in den Strom Nickel- und Molybdänpulver ein. Der Verbrauch an Zirkonpulver beträgt 1,2 kg/h, an Nickel 0,3 kg/h, an Molybdän 0,1 kg/h.

Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,03 bis 0,1  $\mu\text{m}$  besteht aus Zirkonnitrid, Nickel und Molybdän. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Zirkon - 20 67; Nickel - 16,8; Molybdän - 5,6; Stickstoff - 10,5.

#### Beispiel 13

In den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas, der eine mittlere Massentemperatur von 6200 K hat, führt man Titan- und Niobpulver und Propan in Mengen 0,80 bzw. 0,43 und 0,16 kg/h ein.

Mit einer Verzögerung von  $10^{-4}$  s führt man in den Strom Eisenpulver in einer Menge von 0,51 kg/h ein.

Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$  besteht aus deren festen Lösung der Titan- und Niobkarbonitride und aus Eisen. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Titan - 40,3; Niob - 19,5; Stickstoff - 35 7,4; Kohlenstoff allgemein - 6,7; Kohlenstoff ungebunden - 0,4; Eisen - 25,6.

- 23 -

Beispiel 14

In den Strom eines Niedertemperatur-Stickstoffplasmas, der eine mittlere Massentemperatur von 6000 K hat, führt man getrennt Titanpulver (Verbrauch 1,6 kg/h) und Propan (Verbrauch 0,1 kg/h) ein.

Mit einer Verzögerung von  $10^{-1}$  s führt man in den Strom Molybdänkarbonyl in einer Menge von 1,32 kg/h ein.

Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$  besteht aus Titankarbonitrid, Titannitrid und Molybdän. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Titan - 64,1; Molybdän - 18,0; Stickstoff - 14,1; Kohlenstoff allgemein - 3,4; Kohlenstoff ungebunden - 0,1.

Beispiel 15

Titantetrachlorid im dampfförmigen Zustand zusammen mit Propan führt man mit Hilfe eines Transportgases (Wasserstoff) in einen Bereich des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas einer UHF-Entladung ein, der eine mittlere Massentemperatur von 4500 K aufweist. Der Verbrauch am plasmabildenden Gas -Stickstoff beträgt 2 kg/h, an Titantetrachlorid 0,06 kg/h, an Propan 0,0023 kg/h, an Wasserstoff 0,05 kg/h.

Mit einer Verzögerung von  $10^{-3}$  s führt man in den Strom Molybdänkarbonyl in einer Menge von 0,006 kg/h ein.

Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,06  $\mu\text{m}$  besteht aus Titankarbonitrid und Molybdän. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Titan - 69,8; Molybdän - 10,2; Stickstoff - 9,8; Kohlenstoff allgemein - 9,5; Kohlenstoff ungebunden - 0,7.

Beispiel 16

Titantetrachlorid im dampfförmigen Zustand führt man zusammen mit Propan mit Hilfe eines Transportgases (Wasserstoff) in einen Bereich des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas einer UHF-Entladung ein, der eine mittlere Massentemperatur von 4500 K hat. Der Verbrauch an Stickstoff beträgt 2 kg/h, an Titantetrachlorid -

- 24 -

0,06 kg/h, an Propan - 0,0023 kg/h, an Wasserstoff -  
0,05 kg/h.

Mit einer Verzögerung von  $10^{-1}$  s führt man in den Strom Nickelkarbonyl in einer Menge von 0,0098 kg/h ein.

Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,08  $\mu\text{m}$  besteht aus Titankarbonitrid und Nickel. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Titan - 66,3; Nickel - 14,8; Stickstoff - 9,5; Kohlenstoff allgemein - 8,8; Kohlenstoff ungebunden - 0,4.

#### Beispiel 17

Den Prozess führt man ähnlich dem Beispiel 15, aber gleichzeitig mit Molybdänkarbonyl (Verbrauch 0,0071 kg/h) führt man in den Strom Nickelkarbonyl (Verbrauch 0,0068 kg/h) ein.

Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,08  $\mu\text{m}$  besteht aus Titankarbonitrid, Molybdän und Nickel. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Titan - 61,8; Molybdän - 10,7; Nickel - 9,3; Stickstoff - 8,9; Kohlenstoff allgemein - 8,3; Kohlenstoff ungebunden - 0,5.

#### Beispiel 18

Den Prozess führt man ähnlich dem Beispiel 15, aber anstelle von Molybdänkarbonyl führt man mit einer Verzögerung von  $10^{-3}$  s in den Strom Wolframkarbonyl in einer Menge von 0,0052 kg/h ein.

Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,08  $\mu\text{m}$  besteht aus Titankarbonitrid und Wolfram. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Titan - 67,9; Wolfram - 12,4; Stickstoff - 13,7; Kohlenstoff allgemein - 5,4; Kohlenstoff ungebunden - 0,3.

#### Beispiel 19

Titan-tetrachloridlösung in Benzin führt man in einen Bereich des Niedertemperatur-Stickstoffplasmas einer Bogenentladung mit Wasserstoffzugabe ein der

eine mittlere Massentemperatur von 3700 K hat. Der Verbrauch an Stickstoff beträgt 0,49 kg/h, an Wasserstoff 0,29 kg/h, an Titantetrachlorid 2,5 kg/h, an Benzin 0,08 kg/h.

5 Mit einer Verzögerung von  $2 \cdot 10^{-2}$  s führt man in den Strom mit Hilfe von Wasserstoff Wolframchlorid in einer Menge von 0,48 kg/h ein.

10 Das gewonnene feindisperse Beschickungsgut mit Partikelabmessungen von 0,01 bis 0,1  $\mu\text{m}$  besteht aus Titankarbonitrid und Wolfram. Die chemische Zusammensetzung des Beschickungsguts (in Massen-%): Titan - 60,9; Wolfram - 21,9; Stickstoff - 10,2; Kohlenstoff allgemein - 6,6; Kohlenstoff ungebunden - 0,5.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es somit auf dem plasmachemischen Wege feindisperse Beschickungsgüter für Verbundwerkstoffe bzw. Hartmetalle zu gewinnen, die einen hohen Grad an Homogenität und Dispersität aufweisen. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, feindisperse Beschickungsgüter mit verschiedenen Zusammensetzungen zu gewinnen, die als schwerschmelzbare Verbindungen Karbonitride und/oder Nitride der Übergangsmetalle und als Bindemetalle Wolfram, Molybdän, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer enthalten.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Komponentenverhältnisse des gewonnenen Beschickungsguts in einem weiten Bereich in Abhängigkeit von der Wahl der Ausgangskomponenten und den Prozessbedingungen zu variieren.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Gewinnung von feindispersen Beschickungsgütern ist ein kontinuierliches, leicht steuerbares und einstufiges Verfahren, was für den Übergang zu einer Grossproduktion wesentlich ist.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, feindisperses Beschickungsgut für Verbundwerkstoffe bzw. Hartmetalle unter Anwendung als Ausgangskomponenten unter anderem von billigen und leicht zugänglichen

Verbindungen wie Chloride der Übergangsmetalle, wodurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gesteigert wird.

Ein hoher Grad der Dispersität und der Homogenität des gewonnenen Beschickungsguts ermöglicht es, bei 5 der Herstellung von Erzeugnissen nach den Verfahren der Pulvermetallurgie den Energieaufwand beim Sintern des Beschickungsguts bedeutend herabzusetzen.

Das nach dem erfindungsgemässen Verfahren gewonnene feindisperse Beschickungsgut wird zur Herstellung 10 von Werkstoffen verwendet, die sich durch solche hochwertige physikalisch-mechanische und chemische Eigenschaften auszeichnen, wie eine hohe Härte, Verschleissfestigkeit und Plastizität, eine gesteigerte Festigkeit bei hohen Temperaturen, eine chemische Beständigkeit 15 und eine Widerstandsfähigkeit in bezug auf Wärme- stöße.

Dank diesen Eigenschaften finden die gewonnenen Beschickungsgüter zur Herstellung von Maschinenteilen Anwendung, die unter schweren technologischen Bedingungen 20 arbeiten, unter anderem von Gasturbinenschaufeln, Mischern, Ziehdüsen, Pressformen, Messwerkzeugen, Zerstäubungsdüsen und Schneidwerkzeugen.

Das nach dem erfindungsgemässen Verfahren gewonnene Beschickungsgut kann auch als Komponente für Verbundstoffe zum Aufbringen von verschleissfesten und chemisch beständigen Überzügen auf Erzeugnisse mit verschiedener Zweckbestimmung auf solchen Gebieten der Technik wie 25 Maschinen- und Werkzeugmaschinenbau, Werkzeugindustrie usw. verwendet werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**